Über Abkömmlinge

des

DIPHENYLMETHANAMIDINS.

Von

Dr. Salomon Sokolowski.

Über Abkömmlinge

des

DIPHENYLMETHANAMIDINS.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Salomon Sokolowski

aus Kiew (Russland).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1903

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

EINLEITUNG.

Das Diphenylmethanamidin wurde zuerst im Jahre 1858 von A. W. Hofmann [1] durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin unter Druck bei 180–190° dargestellt.

Unter diesen Bedingungen erhielt er ein Produkt, das aus einem Gemenge von salzsaurem Anilin und dem salzsauren Salz einer unbekannten Verbindung bestand. Diese liess sich durch Behandeln ihres Salzes mit Alkali in Freiheit setzen und aus Alkohol als ein weisses, krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Gelbliche rein erhalten.

Die neue Verbindung zeigte ausgeprägt basische Eigenschaften und wurde von dem Entdecker Formyldiphenyldiamin, später Methenyldiphenyldiamin genannt.

Die Base entstand nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + 2\,NH_2C_6H_5 = 3\,HCl + CH\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}.$$

Nach einiger Zeit erhielt Hofmann den zweiten Repräsentanten der Amidine, das Äthenyldiphenyl-

[1] Jahresbericht f. Ch. 1858, 354.

diamin, durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilin und Phenylacetamid, Acetylchlorid oder Essigsäure [1].

1. $3\,C_6H_7N + 3\,C_8H_9ON + PCl_3 =$
Anilin — Phenylacetamid

$3\,C_{14}H_{14}N_2 + PH_3O_3 + 3\,HCl$.

2. $6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_3OCl + PCl_3 =$
Acetylchlorid

$3\,C_{14}H_{14}N_2 + PH_3O_3 + 6\,HCl$.

3. $6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_4O_2 + 2\,PCl_3 =$
Essigsäure

$3\,C_{14}H_{14}N_2 + 2\,PH_3O_3 + 6\,HCl$.

Er versuchte, dieses Verfahren zur Gewinnung der von ihm vorher dargestellten Methenylbase zu benutzen, und gelangte, vom Anilin ausgehend, mit Hilfe von Phenylformamid und Phosphortrichlorid in der Tat zu einer bequemeren Herstellungsmethode des Diphenylmethanamidins [2].

Endlich war es wieder Hofmann, der bei seinen Untersuchungen « über eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure [3] » darauf aufmerksam wurde, dass bei der Verseifung des von ihm Cyanphenyl genannten Phenylcarbylamins zu Amei-

[1] Jahresbericht 1865, 414.
[2] Jahresbericht 1865, 417.
[3] Ann. d. Chem. 144, 119.

sensäure und Anilin Zwischenprodukte entstehen, unter welchen neben Phenylformamid in erster Reihe Diphenylmethanamidin figurierte.

Er fasste die hierbei verlaufende Reaktion als eine Wirkung von Wasser auf Cyanphenyl auf und voranschaulichte sie durch folgende Gleichung:

$$\underset{\text{2 Mol. Cyanphenyl}}{C_{14}H_{10}N_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Diphenylmethanamidin.}}{C_{13}H_{12}N_2} \quad .$$

In derselben Arbeit findet sich beiläufig eine Bemerkung Hofmanns, nach der sich das Diphenylmethanamidin als eine Verbindung von Cyanphenyl, also Phenylcarbylamin mit Anilin ansprechen lässt.

Diese Auffassung fand später ihre Bestätigung durch Weith [1], welcher durch Erhitzen eines Gemenges jener beiden Körper Diphenylmethanamidin darstellte.

$$C_6H_5.N = C < + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} =$$

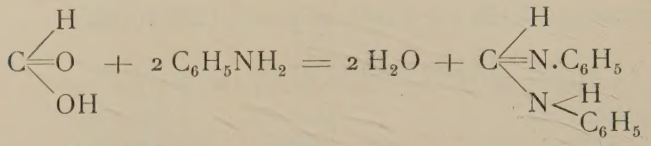
$$\underset{\text{Diphenylmethanamidin.}}{C_6H_5.N = C\begin{matrix} \diagup H \\ - \end{matrix}N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}} \quad .$$

Dieselbe Base erhielt Weith [2] durch blosses Destillieren von Ameisensäure und Anilin aus der bei 250° übergehenden Fraktion, welche zunächst eine

[1] Ber. **9**, 454.
[2] Ber. **9**, 454.

flüssige braune Masse von intensivem Isonitrilgeruch bildete, um schliesslich krystallinisch zu erstarren.

Die Reaktion findet, abgesehen von der Bildung von Zwischenprodukten, ihren Ausdruck in der Gleichung:



Auf ähnliche Weise hatte bereits mehrere Jahre früher Wichelhaus [1] und zwar durch Erhitzen von Orthoameisensäureäthylester mit Anilin Diphenylmethanamidin gewonnen, eine Reaktion, welche später von R. Walther [2] verallgemeinert worden ist. Aus Ameisensäureester und p-Anisidin gewann dann Carl Goldschmidt [3] das p-Dimethoxydiphenylmethanamidin und unter denselben Bedingungen aus p-Phenetidin das p-Diäthoxydiphenylmethanamidin.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung des Diphenylmethanamidins rührt von Lellmann [4] her, der unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln, um eine Zersetzung des gebildeten Amidins zu verhindern, Chlorameisensäureester und Formanilid in äquivalenten Mengen auf einander einwirken liess.

Lellmann erklärt die dabei stattfindende Umsetzung in der Weise, dass zuerst ein Phenylurethan entsteht:

[1] Ber. **2**, 115.
[2] Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **53**, 472.
[3] D. R.-P. **97103**, vergl. Chem. Centralblatt 1898, II, 523.
[4] Ber. **14**, 2512.

$$C_6H_5NH.CHO + ClCOOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5N.CHO.COOC_2H_5 + HCl \quad ,$$

welches in Folge seiner Unbeständigkeit eine Spaltung entsprechend der folgenden Gleichung erleiden soll:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.CHO.COOC_2H_5 \\ C_6H_5N.CHO.COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5NH \end{matrix} \!\!> CH + CO_2 + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \quad .$$

Das salzsaure Salz des Amidins erhielt Wallach [1], und fast zur gleichen Zeit auch Tobias [2] durch Einleiten von Salzsäure in Formanilid bei Wasserbadtemperatur:

$$2\,CHO.NHC_6H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CH_2O_2 \quad .$$

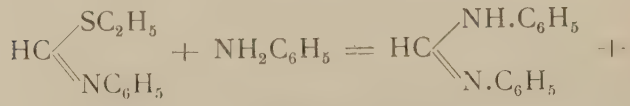
Wallach und Wüsten [3] beobachteten die Bildung von Diphenylmethanamidin bei einer Darstellung von Äthylisothioformanilid aus Thioformanilid, Natriumäthylat und Äthylbromid.

Diese Bildung erklärt Wallach durch eine teilweise Zersetzung des gebildeten Äthylisothioformanilids durch Feuchtigkeit in folgendem Sinne:

$$HC \begin{matrix} \diagup SC_2H_5 \\ \diagdown NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Äthyläther der Thioameisensäure.}}{HCOSC_2H_5} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2C_6H_5} \quad .$$

[1] Ber. **15**, 208.
[2] Ber. **15**, 2449.
[3] Ber. **16**, 146.

Die Isothioformanilide setzen sich aber, wie Wallach und Bleibtreu [1] schon früher gelegentlich des Studiums organischer Thioverbindungen nachgewiesen haben, mit freien Aminen zu Amidinen um, so dass die zweite Phase der Reaktion in folgender Weise verläuft:



$$HC(SC_2H_5)(NC_6H_5) + NH_2C_6H_5 = HC(NH.C_6H_5)(N.C_6H_5) + SHC_2H_5 \quad .$$

Endlich gewann Pinner [2] die Base aus salzsaurem Formiminoäther und einer ätherischen Anilinlösung:

$$NH : CH . OC_2H_5 . HCl + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$C_{13}H_{12}N_2 . HCl + C_2H_5OH + NH_3 \quad .$$

Für die vorliegende Arbeit aber kommt am meisten in Betracht die Methode von Wallach [3]. Letzterer isolierte nämlich bei einer eingehenden Untersuchung über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf Säureamide aus dem Reaktionsgemisch des ersteren mit Formanilid das Diphenylmethanamidin.

Kurz vor Abschluss der vorliegenden Untersuchung erschien noch eine Arbeit von Dains [4], welche eine neue Darstellungsmethode für Formamidine bringt. Diese beruht darauf, dass ein Molekül Blausäure-

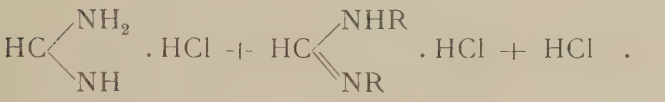
[1] Ber. **12,** 1062.
[2] Ber. **16,** 358.
[3] Ann. d. Chem. **214,** 233.
[4] Ber. **35,** 233.

sesquichlorid mit 2 Molekülen Amin ein Molekül substituiertes Formamidin und ein Molekül Formamidin selbst gibt:

I. $HN:CH.NH.CHCl_2.HCl + R.NH_2 =$

$HN:CH.NH.CH:NR + 3\,HCl$.

II. $HN:CH.NH.CH:NR + HNHR + 3\,HCl =$



Keines der erwähnten Verfahren kann indessen Anspruch auf Vollkommenheit erheben. Teils entsteht das Diphenylmethanamidin von vornherein nur in geringen Mengen als Nebenprodukt, teils ist seine Reindarstellung aus den Reaktionsgemischen mit Schwierigkeiten und grossen Verlusten verbunden, teils sind schliesslich die Ausgangsmaterialien schwer zugänglich und von wenig handlichen Eigenschaften. Das Bestreben, die physiologischen Eigenschaften einiger Amidine kennen zu lernen, veranlasste Täuber, einen rationellen Weg für die Gewinnung solcher Verbindungen aufzusuchen. Die von ihm angewandte Methode besteht darin, dass man auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch äquimolekularer Mengen eines aromatischen Amins mit seiner Acetylverbindung oder derjenigen eines anderen aromatischen Amins Phosphorpentachlorid einwirken lässt, so zwar, dass auf 2 Moleküle des betreffenden Amins ein Molekül Fünffach-Chlorphosphor verwendet wird.

Diese Darstellungsmethode, die zwar nicht prin-

zipiell, sondern nur in den Einzelheiten der Ausführung neu ist, hat vor den älteren Verfahren die Vorzüge, dass sie die Bildung des Amidins in Lösung und bei einer unterhalb 100° liegenden Temperatur ermöglicht und den Verlauf der Reaktion nach anderer Richtung hin, somit auch die Entstehung von störenden Nebenprodukten, ausschliesst.

Nachdem auf Veranlassung von Täuber eine Anzahl von Amidinen der Essigsäurereihe nach seinem Verfahren dargestellt war [1], schien es nun geboten, dessen Brauchbarkeit in der Methanreihe zu prüfen und hieran die genauere Untersuchung bisher unbekannter Abkömmlinge des Diphenylmethanamidins zu schliessen.

Hierbei zeigte es sich, dass es zweckmässiger ist, statt eines Gemisches von Base und Formylverbindung, die letztere allein mit Phosphorpentachlorid zu behandeln, im Übrigen aber die wesentlichen Momente der Täuber'schen Methode zu benutzen.

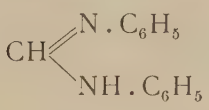
Die schon von Hofmann beobachtete leichte Zersetzbarkeit des Diphenylmethanamidins kommt, wie die vorliegende Arbeit ergibt, in noch höherem Grade seinen Abkömmlingen zu, was öfters deren Darstellung erschwerte und mehrfach zur Aufsuchung besonders geeigneter Herstellungsbedingungen Veranlassung gab.

In Folge dessen hielt ich es nicht für überflüssig, auch einige Versuche, die zu negativen Resultaten geführt haben, eingehender zu besprechen.

[1] Zetlitz, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1899.

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Diphenylmethanamidin,



Die Darstellung des Diphenylmethanamidins wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine Lösung von 12,1 g reinem Formanilid in cirka 100 ccm Benzol wurde mit 8,8 g Phosphorpentachlorid versetzt und in einem Wasserbade einige Stunden in gelindem Sieden erhalten. Hierbei schied sich allmählich das salzsaure Salz des erwarteten Amidins aus.

Es wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in eine Porzellanschale gebracht und bis zum vollständigen Verdunsten des Benzols einige Zeit erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde dann zur Abscheidung der Base mit Wasser zu einem Brei zerrieben und mit verdünntem Ammoniak übergossen.

Die so gewonnene freie Base liess sich nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Thon bequem aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisieren. Sie bildete hiernach lange,

weisse, zarte Nadeln, die bei 137° schmolzen. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich dagegen in Äther, sowie in Alkohol in der Kälte.

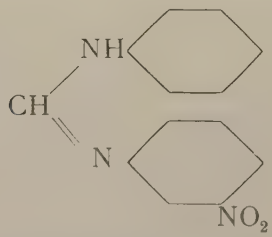
Die Ausbeute betrug 10,2 g an ungereinigter Verbindung. Der Schmelzpunkt und die erwähnten Eigenschaften der erhaltenen Verbindung bewiesen ihre Identität mit der von Hofmann durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin zuerst dargestellten und unter dem Namen Methenyldiphenyldiamin beschriebenen Base.

Analyse:

0,1668 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben
21,5 ccm Stickstoff bei
25° und 757 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$:
N 14,33 %	14,28 %.

2. m-Mononitrodiphenylmethanamidin,



Zur Gewinnung des m-Mononitrodiphenylmethanamidins wurden zwei Wege eingeschlagen; und zwar wurde erstens ein Gemisch von Formanilid und

m-Nitranilin, und zweitens ein solches von m-Nitroformanilid und Anilin mit Phosphorpentachlorid behandelt. Denn trotz der gegenteiligen Erfahrungen von Pechmann [1] wäre es in dem vorliegenden Falle immerhin mit Rücksicht auf die grössere Verschiedenheit der beiden Reste Phenyl und Nitrophenyl nicht unmöglich gewesen, auf diese Weise zu zwei isomeren Mononitrodiphenylmethanamidinen zu gelangen, entsprechend den folgenden Gleichungen:

I. $HC(=O)NH.C_6H_5 + NH_2C_6H_4NO_2 = HC(=N.C_6H_4NO_2)NH.C_6H_5 + H_2O$.

II. $HC(=O)NH.C_6H_4NO_2 + NH_2C_6H_5 = HC(=N.C_6H_5)NH.C_6H_4NO_2 + H_2O$.

Es mag indessen gleich im Voraus bemerkt werden, dass in beiden Fällen der gleiche Körper gewonnen wurde.

Im ersten Falle wurde zunächst genau entsprechend dem von Zetlitz für das Mononitrodiphenyläthan-

[1] Ber. **27,** 1699 und **28,** 869.

amidin beschriebenen Verfahren und zwar, wie folgt, gearbeitet:

6,05 g Formanilid und 6,90 g m-Nitranilin wurden in einem Kolben in der etwa fünffachen Menge Benzol gelöst und allmählich unter fortwährendem Schütteln mit 5,2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die gelbe Lösung entfärbte sich hierbei vollständig. Gegen Ende der Reaktion schied sich eine weisse, breiartige Masse aus.

Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand im Kolben mit Wasser übergossen und durch hindurchgeleiteten Wasserdampf das Benzol vollständig verjagt. Dabei entstand allmählich eine klare rotgefärbte Lösung. Diese wurde filtriert und nach dem Erkalten mit Ammoniak versetzt.

Der ausfallende, orange-gelb gefärbte Niederschlag lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, lange Nadeln von gleicher Farbe, welche bei 114° schmolzen und hierdurch, sowie durch eine Stickstoffbestimmung als m-Nitranilin erkannt wurden.

Analyse:

0,1688 g Substanz gaben
31 ccm Stickstoff (25° und 757 mm).

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:
N 20,42 %	28,28 %.

Während unter genau den gleichen Verhältnissen Zetlitz das m-Mononitrodiphenyläthanamidin ohne

Mühe erhalten hatte [1], erfolgte bei dem Methanderivat, welches zunächst ohne Zweifel vorhanden war, durch das Erhitzen im Dampfstrom eine Spaltung unter Rückbildung von m-Nitranilin.

Das Verfahren wurde deshalb dahin abgeändert, dass die in der Kälte ausgeschiedene breiartige Masse sofort abgesaugt, mit Benzol gewaschen, auf einen Thonteller gestrichen und an der Luft getrocknet wurde.

Die staubtrockene Substanz wurde dann mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und tropfenweise mit verdünntem Ammoniak versetzt, wobei die rohe Nitrobase als eine gelbe, flockige Substanz abgeschieden wurde. Die Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe, seidenglänzende Nädelchen. Sie schmilzt bei 135°. Ihre Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, sehr beträchtlich dagegen in Chloroform und Eisessig. Ebenso lösen Äther und Alkohol in der Wärme bedeutende Mengen. Aus Benzol, in welchem sie nur wenig löslich ist, krystallisiert sie in sternförmig angeordneten Nädelchen.

Beim Kochen mit Alkalien bleibt die Nitrobase unverändert. Dagegen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Bildung von m-Nitranilin, welches, wie oben angegeben, identificiert wurde.

Analyse:

0,1446 g bei 110° getrockneter Substanz gaben
21,8 ccm Stickstoff bei
15° und 756 mm Druck.

[1] Zetlitz, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1899, **21**.

0,1662 g Substanz gaben
0,3950 g Kohlendioxyd und
0,0688 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$:
C	64,81 %	64,73 %
H	4,59 %	4,56 %
N	17,56 %	17,42 %.

Der zweite Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass man auf ein Gemisch von 8,3 g m-Nitroformanilid und 4,65 g Anilin in einer Benzol-Lösung 5,3 g Phosphorpentachlorid genau in derselben Weise, wie bei dem ersten Verfahren, einwirken liess. Die Reaktion verlief ganz analog. Das Produkt wurde in der gleichen Weise abgeschieden und gereinigt.

Es krystallisierte aus Alkohol in feinen, gelben, seidenglänzenden Nädelchen, die in Aussehen, Schmelzpunkt, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften von den nach der ersten Methode gewonnenen nicht verschieden waren.

Salze.

Pikrinsaures Salz. — Dasselbe fällt aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz einer mässig konzentrierten Pikrinsäurelösung fast quantitativ als gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzende Nadeln, die bei 194° schmelzen.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in

Benzol, leicht dagegen in heissem Alkohol und Chloroform.

Analyse:

0,1304 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben
20,2 ccm Stickstoff bei
19° und 764 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2.C_6H_3N_3O_7$:
N 17,90 %	17,87 %.

Chlorwasserstoffsaures Salz. — Beim kräftigen Schütteln mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich die intensiv gelbe Nitrobase in eine nur schwach gelblich gefärbte, flockige Substanz, welche ihr salzsaures Salz darstellt.

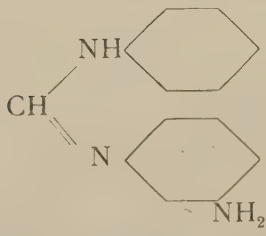
Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet dieses glänzende Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 162°. Es löst sich nur wenig in Wasser, so gut wie gar nicht in Benzol, leichter in Chloroform und besonders gut in verdünntem Alkohol.

Analyse:

0,1480 g bei 110° getrockneter Substanz gaben
0,077 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2HCl$:
Cl 12,87 %	12,79 %.

3. m-Monoaminodiphenylmethanamidin,



Bei der grossen Unbeständigkeit des Mononitrodiphenylmethanamidins gegen Säuren war die Verwendung von sauer reagierenden Reduktionsmitteln von vornherein ausgeschlossen. Dagegen bewährte sich ganz vorzüglich Natriumsulfid.

Zur Ausführung der Reduktion wurden 40,0 g krystallisiertes Natriumsulfid in einem Kolben mit einigen ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. In die geschmolzene, aber nicht überhitzte Masse wurden unter Umrühren in kleinen Portionen 10,0 g Nitrobase, die mit möglichst wenig Wasser zu einem Brei verrieben war, eingetragen.

Nachdem das Reduktionsgemisch noch mit cirka 20 ccm Alkohol vermischt war, wurde das Ganze kurze Zeit unter häufigem Schütteln bei einer Temperatur von 50–60° gehalten.

Das Innehalten dieser Temperatur ist von besonderer Wichtigkeit. Denn schon beim Stehen des Reaktionsgemisches auf dem siedenden Wasserbade lässt der Geruch nach Anilin eine eintretende Zersetzung erkennen.

Die Reaktionsmasse wurde mit dem ungefähr

gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei sich das Reduktionsprodukt als ein flockiger, durch Verunreinigungen grünlich gefärbter Niederschlag ausschied.

Es wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Petroläther liess sich die Verbindung in glänzenden, gelblich-weissen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 109° hatten, erhalten. Diese lösen sich in Benzol, Petroläther und Alkohol, weniger gut in Chloroform. Auch die reine Verbindung zeichnete sich nicht durch grosse Haltbarkeit aus. Bei längerem Stehen in einem verschlossenen Fläschchen färbte sie sich gelb und zerfloss allmählich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die intensiv nach Anilin roch. Zur Analyse wurde die aus Petroläther umkrystallisierte und über Paraffin im Vacuum getrocknete Substanz verwandt.

Analyse :

0,1606 g Substanz gaben
0,435 g Kohlendioxyd und
0,0874 g Wasser.

0,180 g Substanz gaben
31,3 ccm Stickstoff bei
24° und 764 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:
C 73,87 %	73,93 %
H 6,04 %	6,16 %
N 19,61 %	19,90 %.

Pikrat. — Beim Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung der frisch bereiteten Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung fällt ein gelber, kompakter Niederschlag aus.

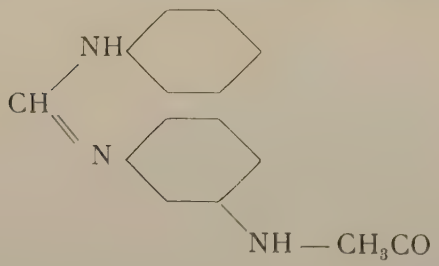
Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 186° schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform und Alkohol; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Petroläther.

Analyse :

0,1202 g Substanz gaben
19,8 ccm Stickstoff bei
19° und 764 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3.2C_6H_3N_3O_7$:
N 19,04 %	18,83 %.

4. Acetaminodiphenylmethanamidin,



Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Monoaminodiphenylmethanamidin zu acetylieren, erwies sich am geeignetsten, weil sie die Darstellung des

Acetylderivates bei gewöhnlicher Temperatur ermöglicht, folgende Methode:

3,0 g von der reinen, frisch dargestellten Base übergiesst man unter Kühlung mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und lässt das Gemisch in einem lose zugestopften Kolben einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen. Beim Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser wurde ein schwach gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag erhalten, der aus wässrigem Alkohol in gelblich-weissen, schuppigen Blättchen anschoss.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich. Sie löst sich dagegen in Alkohol und Eisessig leicht auf. In Benzol und Chloroform ist ihre Löslichkeit unbedeutend.

Bei 153° sintert sie zusammen und schmilzt dann plötzlich bei 155° zu einer gelblichen Flüssigkeit.

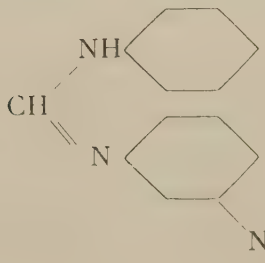
Zur Analyse wurde die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwandt.

Analyse:

0,1830 g Substanz gaben
0,4780 g Kohlendioxyd und
0,0972 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:
C 71,23 %	71,14 %
H 5,90 %	5,92 %.

5. m-Monohydrazidodiphenylmethanamidin,



Das Hydrazin der Monoaminobase wurde nach der E. Fischer'schen Methode dargestellt.

5,0 g des reinen Monoamins wurden in 21 ccm 10 %-iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst; die Lösung wurde mit Eis abgekühlt und mit einer gleichfalls gut gekühlten Lösung von 1,7 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren versetzt. Jeder weitere Tropfenzusatz erfolgte erst dann, wenn durch Jodkaliumstärkepapier das Vorhandensein von salpetriger Säure in der Reaktionsflüssigkeit nicht mehr nachzuweisen war.

Die so gewonnene Diazolösung wurde sofort in eine kalte Lösung von neutralem Natriumsulfit — bereitet durch Neutralisieren von 15 ccm käuflicher, 40 %-iger Bisulfitlösung mit Natronlauge — eingegossen, wobei eine klare, gelbrot gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde mit Essigsäure angesäuert und unter kräftigem Schütteln allmählich mit Zinkstaub versetzt. Durch Eintragen kleiner Stück-

chen Eis wurde jede Temperaturhöhung im Laufe der Reaktion vermieden.

Schliesslich wurde filtriert, und die fast farblose Lösung auf ein kleines Volumen gebracht.

Diese Konzentration geschah, da ein Vorversuch die Empfindlichkeit des Hydrazins in saurer Lösung selbst gegen Wasserbadtemperatur ergeben hatte, im Vacuum über Schwefelsäure, was in Folge häufigen Wechselns der Säure im Laufe einiger Tage erreicht wurde.

Die auf diese Weise konzentrierte Lösung wurde nun mit starker Salzsäure übersättigt, wobei das Salzsaure Hydrazin, gemischt mit Kochsalz, abgeschieden wurde.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte das salzsaure Salz des Hydrazins aus.

Die aus diesem in der üblichen Weise frei gemachte Base stellt kleine, gelblich-weisse Nädelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt.

Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Petroläther. Sie reduziert in der Kälte Fehling'sche Lösung.

Das Hydrazin ist wenig beständig und zerfliesst nach kurzer Zeit zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Analyse:

0,1653 g Substanz gaben
0,4190 g Kohlendioxyd und
0,089 g Wasser.

0,1719 g Substanz gaben
37 ccm Stickstoff bei
20° und 764 mm Druck.

Gefunden :		Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4$:
C	69,13 %	69,02 %
H	5,98 %	6,19 %
N	24,75 %	24,77 %.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* krystallisiert in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192°.

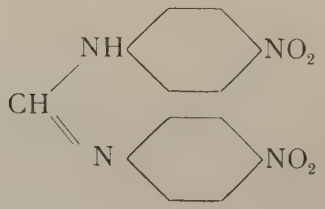
Es ist löslich in Alkohol, weniger leicht in Chloroform.

Analyse :

0,153 g Substanz gaben
0,083 g Silberchlorid.

Gefunden :		Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4HCl$:
Cl	13,42 %	13,52 %.

6. p-Dinitrodiphenylmethanamidin,



Die leichte Zersetzbarkeit des Mononitrodiphenylmethanamidins durch verdünnte Säuren findet sich in noch höherem Masse bei dem Dinitroderivat wieder.

Dieses zeigte sich in auffallender Weise bei folgendem Versuch.

15,0 g reines umkrystallisiertes Diphenylmethanamidin wurden unter Anwendung eines mechanischen Rührers in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. In die durch Eis gekühlte Lösung wurde dann bei einer Temperatur von + 5°, die für zwei Moleküle berechnete Menge Kalisalpeter in kleinen Portionen und unter fortgesetztem Rühren gegeben. Nach dem Eintragen des Salpeters wurde das Rühren ohne äussere Kühlung noch etwa eine Viertelstunde fortgesetzt. Darauf wurde die hellgelbgefärbte Lösung auf klein zerstossenes und gewaschenes Eis gegossen, wobei sich eine gelbgefärbte, krystallinische Substanz ausschied.

Die Reaktionsmasse wurde dann eine Zeit lang sich selbst überlassen. Hierbei ging der grösste Teil der ausgeschiedenen Substanz wieder in Lösung. Dieser Umstand wurde nicht weiter beachtet, vielmehr das Ganze mit Ammoniak übersättigt und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden lange, gelb gefärbte Nadeln erhalten, die nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 147° zeigten. Der Körper lieferte ein schön krystallisierendes Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 138°, sowie eine Acetylverbindung, welche bei 207° schmolz. Alles dies charakterisierte ihn als p-Nitranilin, auf dessen Formel eine Stickstoffbestimmung stimmende Zahlen geliefert hatte.

0,1638 g Substanz gaben
29 ccm Stickstoff (20° und 760 mm Druck).

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:
N 20,25 %	20,28 %.

Bei dem nächsten Versuch wurde deshalb die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, eine längere Berührung des Nitrierungsproduktes mit verdünnter Säure möglichst zu vermeiden. Ein Teil des rohen Nitrierungsgemisches wurde daher mit Eis-Wasser, wie oben angegeben, gefällt, der ausfallende Niederschlag sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Ammoniak zersetzt.

Ein anderer Teil wurde in eine stark verdünnte und mit Eisstücken versetzte Ammoniaklösung tropfen gelassen. In beiden Fällen wurde der gewünschte Erfolg erzielt. Die Nitroverbindung schied sich als braun gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in bräunlichgelb gefärbte Blättchen übergeführt wurde. Die Verbindung schmilzt bei 236°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Chloroform und Petroläther fast ganz unlöslich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Dinitrokörper unter Bildung von p-Nitranilin.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105–110° getrocknet.

Analyse:

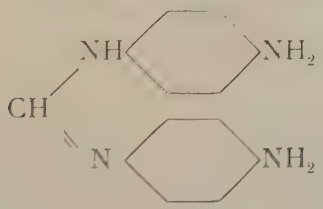
0,1890 g Substanz gaben
0,3785 g Kohlendioxyd und
0,0601 g Wasser.

0,1790 g Substanz gaben
30,3 ccm Stickstoff bei
18° und 764 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_4$:
C	54,61 %	54,54 %
H	3,53 %	3,49 %
N	19,65 %	19,58 %.

Durch den Eintritt der beiden negativen Nitrogruppen, besonders in die Parastellung zum Stickstoff erscheint die Basizität des Amidins stark abgeschwächt. Unter denselben Bedingungen wie das Mononitrodiphenylmethanamidin lieferte das Dinitroderivat keine Salze. Das aus dem Nitrierungsgemisch durch Eis ausfallende Sulfat spaltet durch blosses Kochen mit Wasser oder Alkohol Schwefelsäure ab.

7. Diaminodiphenylmethanamidin,



Die Darstellung des Diaminodiphenylmethanamidins aus dem beschriebenen Dinitrokörper wurde im grossen und ganzen nach demselben Verfahren ausgeführt, wie die des Monoaminoderivates, natürlich unter Anwendung der doppelten Menge Natriumsulfid.

Auch in diesem Falle wurde eine zu hohe Reaktionstemperatur vermieden und das Produkt aus niedrig siedenden Krystallisationsmitteln umkrystallisiert. Am geeignetsten zu diesem Zweck schien Benzol zu sein, da es die leichte Oxydierbarkeit des Amins an der Luft verhindert.

Die Verbindung bildet weisse, silberglänzende, krystallinische Blättchen, die bei 165° unter Schwärzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Petroläther, schwieriger in Chloroform.

Beim längeren Aufbewahren nimmt der Körper eine aschgraue Farbe an.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Paraffin getrocknet.

Analyse :

0,1653 g Substanz gaben
0,419 g Kohlendioxyd und
0,093 g Wasser.

0,1720 g Substanz gaben
38 ccm Stickstoff bei
23° und 758 mm Druck.

Gefunden :		Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4$:
C	69,13 %	69,02 %
H	6,25 %	6,19 %
N	24,83 %	24,77 %.

Chlorwasserstoffsaures Salz. — Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit einer kalt gesättigten alkoholischen Salzsäure vermischt. Beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum krystallisierte das Salz in

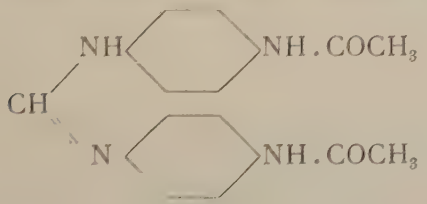
schönen, farblosen, blättrigen Krystallen aus, die sich aus Alkohol bequem umkrystallisieren liessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 217°. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, ebenso in Benzol und Chloroform.

Analyse:

0,180 g Substanz gaben
0,173 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4 . 2HCl$:
Cl 23,77 %.	23,74 %.

8. Diacetyldiaminodiphenylmethanamidin,



Die bei der Darstellung des Acetaminodiphenylmethanamidins angewandte Methode erwies sich auch für die Gewinnung der Diacetylverbindung geeignet.

Aus der klaren Essigsäureanhydridlösung wurde auf Zusatz von Wasser eine weisse, flockige Substanz gefällt, die sich langsam am Boden des Gefässes absetzte. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellte weisse, glänzende, blättrige Krystalle dar, die zwischen 214–215° schmolzen.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Alkohol und Äther. Benzol und Chloroform lösen sie nur in geringer Menge.

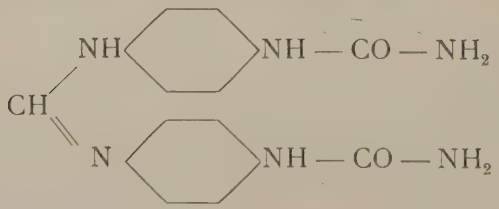
Analyse:

0,172 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben
0,4160 g Kohlendioxyd und
0,0897 g Wasser.

0,1650 g Substanz gaben
26 ccm Stickstoff bei
20° und 767 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O_2$:
C	65,96 %	65,80 %
H	5,79 %	5,80 %
N	18,21 %	18,06 %.

9. Diaminodiphenylmethanamidindicarbamid,



Die Darstellung des Harnstoffs aus dem Diaminodiphenylmethanamidin geschah in der gewöhnlichen Weise nach der Wöhler'schen Methode durch Umlagerung des isocyansauren Salzes der Base. Die reine Diaminoverbindung wurde in der für 3,5 Moleküle berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und

die der Säure äquivalente Menge Kaliumisocyanat in wässriger Lösung hinzugefügt. Ohne Rücksicht auf die dabei entstandene Trübung wurde das Ganze auf dem Wasserbade langsam erwärmt.

Die Mischung klärte sich nach einiger Zeit auf.

Nachdem sie noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt war, wurde sie mit Ammoniak übersättigt, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in schön ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen, die bei 258° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther leicht löslich, weniger in Chloroform und Benzol.

Analyse :

0,170 g Substanz gaben
0,3605 g Kohlendioxyd und
0,0780 g Wasser.

0,1350 g Substanz gaben
31,3 ccm Stickstoff bei
19° und 767 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_6O_2$:
C 57,83 %	57,69 %
H 5,09 %	5,12 %
N 26,94 %	26,92 %

Das *pikrinsaure Salz* wurde aus der alkoholischen Lösung des Harnstoffs beim Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als ein gelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

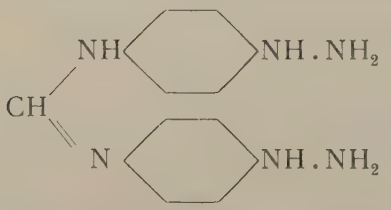
Das Salz krystallisiert aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 283°. Es ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in heissem Alkohol und Äther.

Analyse:

0,180 g Substanz gaben
33 ccm Stickstoff bei
21° und 767 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_6O_2 . 3\,C_6H_3N_3O_7$:
N 21,10 %	21,02 %.

10. p-Dihydrazidodiphenylmethanamidin,



Das Dihydrazidodiphenylmethanamidin wurde unter Beobachtung derselben Vorsicht nach den bei der Monohydrazinverbindung gemachten Angaben mit Erfolg dargestellt.

Die Verbindung krystallisiert aus absolutem Alkohol in prächtigen, farblosen Nadeln, die bei langsamem

Verdunsten des Krystallisationsmittels sternförmig verwachsen. Bei 198° sintert die Substanz zusammen und schmilzt dann unter Schwärzung bei 200°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, ein wenig schwerer löslich in Benzol und Chloroform.

Das Hydrazin reduziert in der Kälte Fehling'sche Lösung. Es ist im Übrigen sehr wenig beständig und zersetzt sich schon nach kurzer Zeit, indem es zu einer hellgelben Flüssigkeit zerfliesst.

Analyse:

0,1705 g Substanz gaben
0,3815 g Kohlendioxyd und
0,0962 g Wasser.

0,155 g Substanz gaben
43,9 ccm Stickstoff bei
20° und 768 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{16}N_6$:
C	61,02 %	60,93 %
H	6,26 %	6,25 %
N	32,74 %	32,81 %.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 240°, löst sich in Alkohol und in geringer Menge auch in Chloroform.

Analyse:

0,152 g Substanz gaben
0,132 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_6 . 2\,HCl$:
Cl 21,48 %	21,88 %.

Als Ausgangsmaterial für die in Folgenden angeführten zwei Derivate des Diphenylmethanamidins dienten die bisher in der Litteratur nicht beschriebenen Formylverbindungen des p-Anisidins und p-Phenetidins.

11. Formyl-p-Anisidin,

3o g p-Anisidin wurden in einem Rundkolben mit ungefähr 5o g 90 %-iger Ameisensäure vermischt und die Lösung 4–5 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter gebracht, die ölige Schicht von der wässrigen getrennt, mit Wasser gewaschen und auf einem gelinde siedenden Wasserbade mit Chlorcalcium getrocknet. Durch starkes Kühlen wurde endlich das ölige Produkt zum Krystallisieren gebracht. Hat man bereits krystallinisches Formyl-p-Anisidin zur Verfügung, so genügt ein Kryställchen, um das Öl momentan zum Erstarren zu veranlassen.

Die erhaltene krystallinische Masse wurde auf einem Thonteller abgepresst und aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Die Formylverbindung bildet weisse, derbe Krystalle, die bei 82° schmelzen. Sie löst sich leicht in

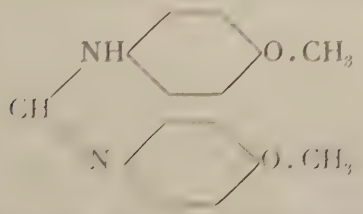
heissem Alkohol, schwerer dagegen in kaltem; sie ist wenig löslich in Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

Analyse:

0,1750 g Substanz gaben
0,4075 g Kohlendioxyd und
0,095 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_9O_2N$:
C	63,50 %	63,57 %
H	6,03 %	5,96 %.

12. p-Dimethoxydiphenylmethanamidin,



Die Darstellung der Verbindung geschah, wie bei der Darstellung des Diphenylmethanamidins beschrieben, unter ausschliesslicher Verwendung der reinen Formylverbindung ohne Zusatz der betreffenden Base.

Man erhält das salzsaure Salz des Amidins in reiner krystallinischer Form.

15,0 g der Formylverbindung lieferten 12,8 g der unreinen Amidinbase.

Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 119° schmelzen

und beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels sich zu sternförmigen Aggregaten vereinigen.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol und Äther löst sie sich in der Wärme leicht auf; auch Benzol löst beträchtliche Mengen des Körpers auf.

Die Base ist mit der von Goldschmidt[1] aus Ameisensäureester und p-Anisidin dargestellten Verbindung identisch.

Analyse:

0,1720 g Substanz gaben
0,4442 g Kohlendioxyd und
0,0926 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:
C	70,43 %	70,31 %
H	6,21 %	6,25 %.

13. Formyl-p-Phenetidin,

Die Gewinnung dieser Verbindung geschah, wie vorstehend beim Formyl-p-anisidin angeführt.

Das ölige Produkt erstarrt beim starken Kühlen zu einem rötlich gefärbten, krystallinischen Brei, der auf Thon abgepresst und aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert wurde.

Das Produkt krystallisiert in grossen, durchsich-

[1] Chem. Centralblatt 1898, II, 523.

tigen, prismatischen Krystallen, die sich an der Luft bald blass- bis dunkel-violett färben.

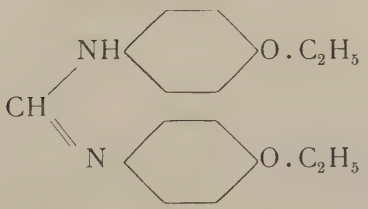
Sie schmelzen bei 72° und lösen sich leicht in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem und in Chloroform.

Analyse :

0,1716 g in Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben
0,4126 g Kohlendioxyd und
0,1056 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:
C 65,57 %	65,45 %
H 6,83 %	6,66 %.

14. p-Diäthoxydiphenylmethanamidin,



16,5 g der eben beschriebenen Formylverbindung wurden mit 100 ccm Benzol übergossen und mit 12 g Phosphorpentachlorid versetzt. Im Übrigen wurde verfahren, wie es an den vorhergehenden Beispielen erläutert wurde. Ungefähr bei 40–50° tritt die Reaktion ein, was man an der heftig auftretenden Kohlenoxydentwickelung leicht wahrnehmen kann. Es empfiehlt

sich, so lange die Gasentwickelung fortdauert, die Temperatur nicht höher steigen zu lassen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Masse, wie früher angegeben, aufgearbeitet, die Base mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert.

Sie stellt weisse, glänzende Nadeln dar, die bei 114° schmelzen und sich in kaltem Alkohol und Äther schwer, in der Wärme dagegen leicht lösen.

Auch in Benzol ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht in Chloroform. Die Ausbeute betrug 14 g an roher Base. Der Körper ist mit der von Goldschmidt[1] aus Ameisensäureester und p-Phenetidin gewonnenen Base identisch.

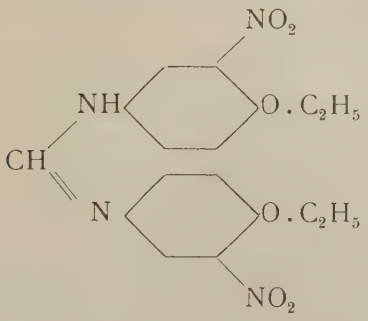
Analyse:

0,1552 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben
0,4089 g Kohlendioxyd und
0,0965 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_2$:
C 71,85 %	71,83 %
H 6,90 %	7,04 %.

[1] Chem. Centralblatt 1898, II, 523.

15. Dinitro-p-Diäthoxydiphenylmethanamidin,



Der ursprünglich angestellte Versuch, das Diäthoxydiphenylmethanamidin mittelst starker Salpetersäure zu nitrieren, misslang. Der grösste Teil des angewandten Amidins blieb hierbei ungelöst. Was in Lösung gegangen war, fiel nach dem Verdünnen mit Wasser als gelblich-weisser, amorpher Niederschlag aus, der mit Ammoniak behandelt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt der unveränderten Base zeigte.

Es wurde deshalb die Nitrierung des Amidins mit Kalisalpeter nach dem beim Dinitrodiphenylmethanamidin näher angegebenen Verfahren ausgeführt.

Aus dem schwefelsauren Nitrierungsgemisch wurde durch Wasser eine gelbe, flockige Substanz abgeschieden. die sofort abgesaugt und weiter auf die freie Base verarbeitet wurde.

Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in kleinen braunen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und

Eisessig. Benzol und Chloroform lösen nur wenig davon. In Wasser ist sie ganz unlöslich.

Analyse:

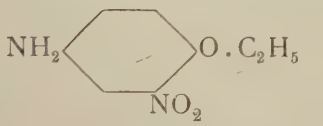
0,1305 g bei 110° getrockneter Substanz gaben
0,2615 g Kohlendioxyd und
0,0570 g Wasser.

0,1480 g Substanz gaben
19,3 ccm Stickstoff bei
20° und 767 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O_6$:
C	54,64 %	54,54 %
H	4,85 %	4,81 %
N	15,07 %	14,96 %.

Um die Stellung der Nitrogruppen in dem Molekül der Verbindung festzustellen, wurde ein Spaltungsversuch gemacht. Eine kleine Menge der Verbindung wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die entstandene Lösung wurde filtriert und nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt. Hierbei schied sich ein braun gefärbter Niederschlag aus, der nach mehrfacher Reinigung aus Alkohol in schönen, langen, gelb gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt 43° zeigten, erhalten wurde. Der gewonnene Körper stellte das

2-Nitro-4-phenetidin [1] dar, dem folgende Struktur zukommt:



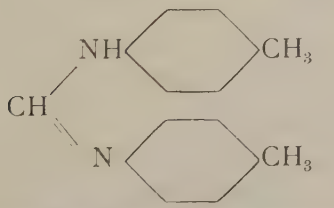
Hiermit ist der Beweis geliefert, dass die Nitrogruppen bei dem Dinitrodiäthoxydiphenilmethanamidin in Orthostellung zu den Äthoxygruppen stehen.

Eine Stickstoffbestimmung des erhaltenen Zersetzungsproduktes lieferte folgendes Resultat:

0,1430 g Substanz gaben
19,2 ccm Stickstoff bei
20° und 767 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_3$:
N 15,45 %	15,38 %.

16. p-Ditolylmethanamidin,



Bei der äusserst leichten Zersetzbarkeit dieses Amidins musste bei seiner Darstellung noch vorsichtiger

[1] Dasselbe ist im technologischen Laboratorium der Universität Berlin kürzlich von Schwanke dargestellt worden, indem Kalisalpeter in eine Lösung von p-Phenetidin in conc. Schwefelsäure eingetragen wurde.

verfahren werden, als bei der des p-Diäthoxydiphenylmethanamidins. 13,5 g krystallisiertes Formyl-p-Toluidin wurden mit cirka 100 ccm Benzol übergossen, mit 10,5 g Phosphorpentachlorid versetzt, und das Ganze vorsichtig erwärmt. Zeigte das Eintreten von Gasentwickelung den Beginn der Reaktion an, so wurde eine weitere Wärmezufuhr von Aussen unterlassen. Im Verlaufe der Umsetzung entstand vorübergehend ein Krystallbrei, der später wieder in Lösung ging. Als die Gasentwickelung nachliess, wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, jedoch dabei Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 50–60° stieg. Wurde dieses verabsäumt, so färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler und hinterliess nach dem Abdestillieren des Benzols ein am Boden des Kolbens festhaftendes, braunes, halb harziges, stark nach Isonitril riechendes Produkt, aus dem das reine Amidin nur unter grossen Verlusten zu gewinnen war.

Im andern Falle schied sich am Schluss der Reaktion das salzsaure Salz des Ditolylmethanamidins ab, welches zweckmässig direkt abgesaugt wurde. Beim Abdestillieren des Benzols wurden aus der Mutterlauge noch einige Gramm der Verbindung in weniger reinem Zustande gewonnen.

Die Ausbeute an roher Base betrug 9,5 g.

Die, wie üblich, aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Sie bildet derbe, weisse Krystalle, die bei 141° schmelzen.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Äther und Chloroform.

Diese Verbindung ist mit der von Walther[1] durch Kochen von p-Toluidin mit o-Ameisensäureäthylester dargestellten Base identisch.

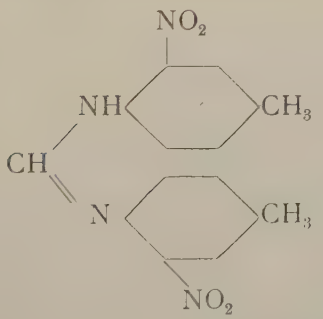
Analyse:

0,1891 g Substanz gaben
0,556 g Kohlendioxyd und
0,121 g Wasser.

0,1736 g Substanz gaben
19,3 ccm Stickstoff bei
21° und 760 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:
C	80,18 %	80,35 %
H	7,10 %	7,14 %
N	12,66 %	12,50 %.

17. Dinitroditolylmethanamidin,



Die Nitrierung des p-Ditolylmethanamidins geschah

[1] Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) **53**, 474.

mittelst Kalisalpeter in der bei den andern Dinitroderivaten angegebenen Weise.

Durch Eis wurde aus dem Nitrierungsgemisch eine braune, flockige Substanz abgeschieden, die nach dem Behandeln mit Ammoniak in wässrigem Alkohol gelöst wurde.

Die Base zeigte hierbei die Neigung, sich ölig auszuscheiden. Um sie zur Krystallisation zu bringen wurde die aus Alkohol abgeschiedene klebrige Masse auf Thon gestrichen und einige Tage im Eisschrank gehalten. Allmählich erstarrte die Verbindung zu einer rötlich-braunen Substanz, die aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Petroläther in rötlich-braunen mikroskopischen Krystallen erhalten wurde.

Die Verbindung schmilzt bei 98°. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Eisessig. Auch ein Gemisch von Benzol und Petroläther löst in der Wärme beträchtliche Mengen der Verbindung auf.

Analysen:

0,133 g Substanz gaben
0,279 g Kohlendioxyd und
0,053 g Wasser.

0,181 g Substanz gaben
28 ccm Stickstoff bei
21° und 762 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_4$:
C	57,21 %	57,32 %
H	4,42 %	4,45 %
N	17,66 %	17,83 %.

Schwefelsaures Salz. — Der durch Fällen des Nitrierungsgemisches mit Eis ausfallende Niederschlag stellt das Sulfat des Dinitroditolylmethanamidins dar. Dieses Salz ist im Gegensatz zu demjenigen des p-Dinitrodiphenylmethanamidins beständig. Es lässt sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren und in schönen, röthlich braunen, verästelten Nadeln rein gewinnen.

Diese schmelzen bei 163° unter Schwärzung, lösen sich äusserst schwer in Wasser, leicht dagegen in heissem Alkohol, sowie Chloroform.

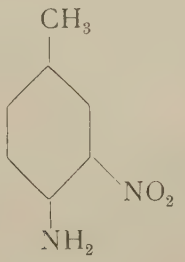
Anslyse:

0,151 g Substanz gaben
0,049 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{14}N_4O_4)_2 . H_2SO_4$:
H_2SO_4 13,64 %	13, 49 %.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde eine kleine Menge des Dinitroditolylmethanamidins in einem Kölbchen mit verdünnter (15%iger) Salzsäure ungefähr eine halbe Stunde gekocht. Die filtrierte salzsaure Lösung wurde nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, wobei ein krystallinisches Produkt erhalten wurde. Aus Weingeist umkrystallisiert, bildete dieses schöne, rötlich gefärbte Säulen, die bei 114° schmolzen. Diese Eigenschaften, sowie insbesondere auch seine Zersetzlichkeit durch Kochen mit Alkalien — es fand dabei deutliche Ammoniak-

entwickelung statt — charakterisierten es als 3-Nitro-4-Toluidin :



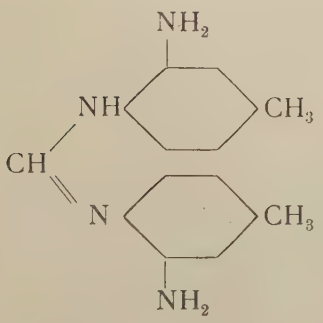
Das Spaltungsprodukt wurde in einer Ausbeute von ungefähr 70 % der Theorie rein erhalten, woraus zu schliessen ist, dass in dem in Frage kommenden Dinitroamidin *beide* Nitrogruppen in Orthostellung zum Stickstoff befindlich sind, zum Unterschiede von dem auf gleiche Weise gewonnenen Dinitrodiäthoxydiphenylmethanamidin, welches, wie oben nachgewiesen, die Nitrogruppen in Metallstellung zum Stickstoff enthält.

Die Analyse des Zersetzungsproduktes ergab folgendes Resultat :

0,143 g Substanz gaben
0,290 g Kohlendioxyd und
0,069 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_7H_8N_2O_2$:
C 55,30 %	55,26 %
H 5,36 %	5,26 %.

18. Diaminoditolylmethanamidin,



Da die schwache Krystallisationstendenz der Dinitroverbindung ihre Reinigung sehr erschwerte, so wurde versucht, zur Reduktion das leicht zu reinigende schwefelsaure Salz der Nitrobase zu verwenden.

5,0 g dieses Salzes wurden in einem Mörser fein zerrieben, mit Alkohol angefeuchtet und allmählich zu der sechsfachen Menge geschmolzenen Natriumsulfids zugegeben.

Das weitere Verfahren bei der Reduktion glich vollständig dem schon bei den früheren Aminen beschriebenen.

Das rohe Reduktionsprodukt wurde nach dem Trocknen im Vacuum aus Benzol umkrystallisiert.

Die reine Verbindung bildet feine, lange, weisse Nadeln. Sie schmilzt bei 152–153° unter Zersetzung. In Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, wenig in Petroläther und Chloroform. Auch diese Verbindung ist analog den früher beschriebenen wenig beständig. Bei längerem Aufbewahren, selbst in ver-

schlossenen Gefässen, zersetzt sie sich allmählich unter Schwärzung.

Analyse:

0,196 im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben
0,509 g Kohlendioxyd und
0,125 g Wasser.

0,180 g Substanz gaben
34,5° ccm Stickstoff bei
20° und 768 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_4$:
C	70,82 %	70,86 %
H	7,08 %	7,08 %
N	22,15 %	22,04 %.

Die vorliegende Arbeit wurde vom April 1901 bis zum Oktober 1902 im Technologischen Laboratorium der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin auf Veranlassung des Privatdozenten Herrn Prof. Dr. E. Täuber ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Täuber an dieser Stelle für die unermüdliche Freundlichkeit, mit der er mich stets in wirksamer Weise unterstützt hat, meinen besonderen Dank auszusprechen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des genannten Laboratoriums, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Wichelhaus, für das mir erwiesene Wohlwollen aufs Beste zu danken.

Lebenslauf.

Am 9. Februar 1874 wurde ich, Salomon Sokolowski, als Sohn des Kaufmanns H. Sokolowski zu Kiew (Russland) geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich im väterlichen Hause. Im Jahre 1884 trat ich in das Gymnasium zu Ostrog ein. Nachdem ich die für den Apothekerberuf erforderliche Vorbildung erhalten hatte und mehrere Jahre in der pharmazeutischen Praxis tätig gewesen war, bestand ich an der Universität zu Kiew die vorgeschriebene Gehülfenprüfung, ging noch zwei Jahre meinem Berufe nach und wandte mich dann zur weiteren Ausbildung in der Chemie nach Berlin, wo ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität als Studierender immatrikuliert wurde. Nach einem Studium von 7 Semestern bestand ich dort die Verbandsprüfung.

Im April 1903 bezog ich die Universität Freiburg in der Schweiz, woselbst ich mich am 10. Juli desselben Jahres der mündlichen Doktorprüfung unterzog.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten :

(in Berlin) Blasius, E. Fischer, Gabriel, van't Hoff, Jahn, Klein, Lasson, Neesen, Pringsheim, Rosenheim, Warburg, Wichelhaus, Weinstein ;

(in Freiburg, Schweiz) Baumhauer, Bistrzycki, Gockel, v. Kowalski.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern bin ich zu tiefstem Danke verpflichtet.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.